

*Der Einfluß einer überlagerten Verformung auf die
Ausscheidung von ϵ -Phase in einer Eisen-Molybdän-Legierung*

*Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg*

zur Erlangung des Grades

DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt von

Dirk Uelze

Erlangen 1968

Der Einfluß einer überlagerten Verformung auf die
Ausscheidung von ϵ -Phase in einer Eisen-Molybdän-Legierung

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

D O K T O R - I N G E N I E U R

vorgelegt von

Dirk Uelze

Erlangen 1968



Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 3. April 1968

Tag der Promotion: 24. Mai 1968

Dekan: Prof. Dr. H. Hofmann

Berichterstatter: Prof. Dr. B. Ilschner

Prof. Dr. U. Zwicker



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

=====

	Seite
I. Einleitung	1
II. Experimentelle Methoden und Ergebnisse	
1. Probenherstellung	3
2. Apparatur zur Aufnahme des Ausscheidungs- verlaufs bei gleichzeitiger Verformung	3
3. Verformungsversuche	6
3.1 Variation der Verformungsgeschwin- digkeit	7
3.2 Variation des Verformungszeitpunktes	10
3.3 Variation der Verformungsdauer	10
4. Variation der Auslagerungstemperatur mit und ohne überlagerte Verformung	13
5. Präparation von Folien für die elektro- nenmikroskopische Durchstrahlung	14
III. Diskussion der Ergebnisse	
1. Ausscheidungstyp	19
2. Deutung des Verformungseinflusses während der Ausscheidung	21
2.1 Einfluß der Verformungsgeschwindig- keit	21
2.2 Einfluß des Verformungszeitpunktes	22
2.3 Einfluß der Verformungsdauer	22
2.4 Deutung der licht- und elektronen- mikroskopischen Gefügebilder	22
3. Modellrechnung	23
4. Deutung der Aktivierungsenergien	28
Zusammenfassung	30
Anhang	
Literaturverzeichnis	

I. Einleitung

=====

Dispersionshärtung und speziell Ausscheidungshärtung gehören zu den bekanntesten Methoden zur Verbesserung von mechanischen Werkstoffeigenschaften. Durch eine mehr oder weniger feine Verteilung einer zweiten Phase werden Härte, Zähigkeit, Bruchfestigkeit usw. zum Teil beträchtlich verändert¹⁾. Die Ausscheidungshärtung besteht in der Zulegierung eines oder mehrerer Zusatzmetalle zu einem Grundmetall über dessen Lösungsvermögen hinaus^{2,3)}. Durch gesteuerte Lösungs- und Ausscheidungsglühungen sind bestimmte Dispersionsgrade gezielt einzustellen⁴⁾. Auch definierte Kaltverformungen vor dem Ausscheidungsanlassen werden zur Herstellung gewünschter Dispersionsgrade angewandt^{4,5)}.

Bei der Ausscheidungshärtung ist zu unterscheiden zwischen dem Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs bei Raumtemperatur, etwa in Form einer erhöhten Fließgrenze, und der Erhöhung der Kriechfestigkeit beim konstruktiven Einsatz des Werkstoffs bei höheren Temperaturen¹⁾. Im ersten Fall führt z. B. eine feine Dispersion harter Teilchen bei der Verformung des Werkstoffs zu einer höheren Verfestigung, die durch eine stärkere Verknäuelung und Verankerung der die Verformung tragenden Versetzungen verursacht wird. Bei höheren Temperaturen spielt beim plastischen Kriechen der Werkstoffe das Klettern von Versetzungen und die damit verbundene Entfestigung eine wichtige Rolle. Es ist leicht einzusehen, daß in diesem Fall eine mittlere Dispersion nicht zu kleiner Teilchen den Kriechwiderstand am meisten erhöht. Die Härte der Dispersionsteilchen spielt hier nicht so eine große Rolle wie der kristallografische Unterschied zwischen Matrix und Teilchen, der die Versetzungen zum Klettern zwingt. Es sind deshalb je nach Raum- oder Hochtemperatureinsatz verschieden aushärtbare Legierungen entwickelt worden.

Der Einsatz von ausscheidungsgehärteten Werkstoffen bei höheren Temperaturen kann auch unterhalb der Löslichkeitstemperatur durch Umlösung und Vergrößerung der Ausscheidungsverteilung (Ostwald-Reifung)⁶⁾ zu einem Nachlassen der vorher

eingestellten und konstruktiv eingeplanten Kriechfestigkeit führen. Die betreffenden Konstruktionsteile sind daher in ihrem Einsatz zeitlichen Beschränkungen unterworfen und müssen gegebenenfalls ausgewechselt werden. Neuere Entwicklungen wie die Nimonic-Legierungen⁷⁾ gehen dazu über, durch gezieltes Zulegieren weiterer Komponenten eine neue Phase während der Vergrößerung der Ausgangsdispersion im Einsatz zur Ausscheidung kommen zu lassen.

Eine weitere Möglichkeit, das vorzeitige Versagen dispersionsgehärteter Werkstoffe bei höheren Temperaturen zu vermeiden oder wenigstens zu verzögern, könnte darin bestehen, erst durch die Belastung im Einsatz eine gewünschte Ausscheidungsverteilung herzustellen. Die Legierung würde in diesem Fall dadurch stabilisiert, daß sie als homogener Mischkristall in Betrieb genommen wird, und durch die entstehende Ausscheidungsverteilung der Übergang zum tertiären Kriechen verzögert bzw. die stationäre Kriechgeschwindigkeit im Bereich des sekundären Kriechens sogar herabgesetzt wird. Da der homogene Mischkristall in den meisten Fällen zu weich und für den Einsatz ungeeignet ist, könnte von einem gewissen Ausscheidungsgrad von etwa 10 % ausgegangen werden.

Diese Arbeit soll zur Erforschung des Ablaufs derartiger Vorgänge beitragen. Dazu wurde der Einfluß einer überlager-
ten Verformung auf die von E. Hornbogen^{8,9,10)}, A. Fuchs¹¹⁾
und anderen Autoren^{12,13)} erforschte Ausscheidung der ϵ -
Phase im Eisen-Molybdän-System (Abb. 1)¹⁴⁾ untersucht. Es
handelt sich bei diesem System um ein einfaches Beispiel
für die meist viel komplexeren technischen Legierungen.

II. Experimentelle Methoden und Ergebnisse

=====

1. Probenherstellung

Reines Eisen- und Molybdänpulver wurde im Gewichtsverhältnis 85 : 15 sorgfältig gemischt, gepreßt und 3 h unter reinem Wasserstoff bei 1000 °C gesintert. Die gesinterten Preßlinge wurden in Al_2O_3 -Tiegeln im Mittelfrequenz-Vakuum-Induktionsofen aufgeschmolzen, 15 Minuten in einem Vakuum von besser als 10^{-3} Torr bei einer Temperatur von 50 bis 100 °C über dem Schmelzpunkt entgast und in eine Gußeisenkokille vergossen.

Die Gußstangen von 10 mm Durchmesser und ca. 100 mm Länge erwiesen sich auch nach einer Homogenisierungsglühung von 3 h bei 1350 °C unter Argon-Wasserstoff-Schutzgas als sehr spröde. Ein Verfahren zur spanlosen Umformung der Stangen ist an anderer Stelle¹¹⁾ beschrieben worden und soll hier nur kurz wiedergegeben werden. Die Stangen werden bei 600 °C in ca. 10 Stichen von 10 mm rund auf 4 mm sechskant warmgewalzt und anschließend in 3 weiteren Stichen auf 3 mm sechskant kaltgewalzt. Dieses Material läßt sich mit Widia-Ziehsteinen bis 1,5 mm Durchmesser in Stufen von 0,25 mm kalt ziehen. Weiteres, feiner abgestuftes Ziehen führt zu der gewünschten Probenform von 0,75 mm dicken Drähten. Eine Vollanalyse ergibt folgende Zusammensetzung der Legierungen (in Gew.-%): 14,9 Mo; 0,003 C; 0,012 Mn; 0,007 Ni; 0,006 Al; 0,002 N_2 ; < 0,01 Si.

2. Apparatur zur Aufnahme des Ausscheidungsverlaufs bei gleichzeitiger Verformung

Von verschiedenen Autoren^{11,15,16)} wird abgeleitet, daß der elektrische Widerstand als direktes Maß für den ausgeschiedenen Anteil anzusehen ist.

Sei $\Delta R(t)$ die Differenz des Probenwiderstands zur Zeit t und zu Beginn der Ausscheidung, und sei $\Delta R_{\text{ges.}}$ gleich der

gesamten Widerstandsänderung, so gilt für den Umwandlungsbruchteil:

$$W(t) = \Delta R(t) / \Delta R_{\text{ges.}}, \quad 0 \leq W(t) \leq 1$$

Da der elektrische Widerstand bei bestimmter Versuchsanordnung die kontinuierliche Aufnahme des Ausscheidungsverlaufs erlaubt, wurden die grundlegenden Untersuchungen der Ausscheidungskinetik im Eisen-Magnesium-System von A. Zuchow¹¹⁾ mit dieser Meßmethode durchgeführt.

Bei den Versuchen in dieser Arbeit sollte einwirkendes der Ausscheidungsverlauf kontinuierlich aufgezeichnet werden, um auf die Kinetik der Vorgänge schließen zu können, wobei die Proben während der Ausscheidung auch ihrer längeren Lebenszeit als Versuchungsmittelstandigkeit unterworfen werden. Eine Lösung des Problems wurde in der Wahl der Torsion als Verformungsart gefunden, die rasch verformt die Homogenität der Proben nur geringfügig, aber der nicht von belang ist. Weiterhin die Anwendung der elektrischen Widerstandsmeßmethode als Messungsmittel.

Es wurde eine kombinierte Versuchsanordnung mit Abwärtsschmelzapparatur entwickelt, die wiederum eine Homogenisierungsanordnung in direkter Schmelzanlage in der Abwärtsschmelze (Abb. 2). Die Drahtprobe wird in zwei Fassungen festgehalten, von denen eine an ein festes Stützrohr befestigt ist. Die andere Fassung ist zu Ende eines drehbaren, in schrägem Abstandswinkel (Asbestzement) gelagerten Stützrohres befestigt, das mittels durch die Verschlusskappe zum Antriebsmotor und Getriebe führt. An den Enden der Probe wurden in ausreichendem Abstand von den Fassungen (wegen des Temperaturgradienten bei der Homogenisierungsanordnung) Nickel-Potentialdrähte über kleine Spiralfedern aus dem gleichen Material angeschweißt. Ein Potentialkontakt ist fest verlegt, während der andere in Inneren des rotierenden Stützrohres zu einem isoliert befestigten Schleifkontakt führt. Ein weiterer Schleifkontakt auf dem rotierenden Stützrohr dient mit dem Kontakt B gleichzeitig zum Anschluß des Homogenisierungs- und des Meßkreises, wobei die Stützrohre die leitenden Verbindungen zur Probe darstellen.

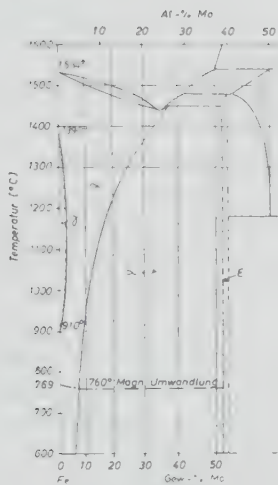


Abb 1 Eisenreiche Seite des Eisen-Molybden Zustands-
diagramms nach M Hansen [4]

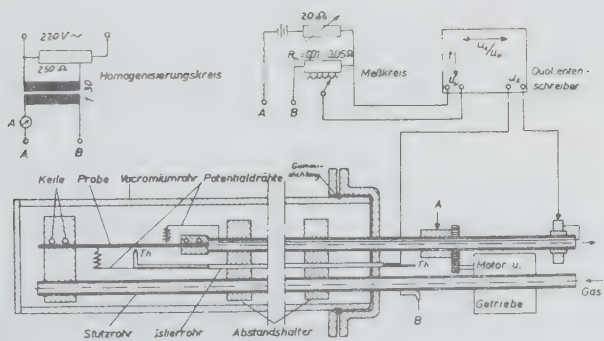


Abb. 2:
Apparatur für Auslagerungsversuche an Drähten bei gleichzeitiger Verformung

Der Meßkreis besteht aus einer Schaltung, die einen Gleichstrom durch die Probe und einen in Reihe geschalteten Normalwiderstand R_N fließen läßt. Die Potentiale an der Probe und am Normalwiderstand R_N werden unter Vermeidung von Thermospannungen auf einen Kompensationsschreiber, Typ Linseis L 66/15, gegeben, der den Quotienten bildet und so den gesuchten Widerstand R_Z registriert:

$$R_Z = R_N \cdot U_Z / U_N$$

Der Einfluß von Meßstromschwankungen wird dadurch ausgeschlossen.

Ein Pt-PtRh-Thermoelement (Th) erlaubt die Registrierung der Temperatur am Ort der Probe mit einem weiteren Kanal des Kompensationsschreibers. Die auf höheren Temperaturen befindlichen Apparaturteile sind gasdicht von einem Vacromiumrohr umgeben, das durch die Stützrohre mit langsam strömendem Schutzgas gefüllt wird. Als Schutzgas hat sich ein Argon-10 %-Wasserstoffgemisch gut bewährt. Die gesamte Apparatur ist auf einen kleinen Wagen montiert, der auf Schienen rollt, so daß das Schutzrohr in einen waagrecht angeordneten Rohrofen gefahren werden kann. Der widerstandsbeheizte Ofen erlaubt mit einer Regelanlage die Einhaltung der Versuchstemperatur auf $\pm 1^\circ\text{C}$. Es ist ein Vacromiumrohr gewählt worden, um bestimmte Ausscheidungsstadien in der Probe durch Herausfahren der Apparatur aus dem Ofen in kurzer Zeit abzukühlen und für die Gefügebeobachtung einzufrieren.

3. Verformungsversuche

Abbildung 3 stellt schematisch den Versuchsablauf mit der Zeit dar. Im unteren Teil ist die Temperaturführung (links) und der anschließende Ausscheidungsverlauf (rechts) wiedergegeben. Von $t = 0$ bis $t = t_0$ wird die Probe durch Anschluß des Homogenisierungskreises (Abb. 2) mit 11,5 A auf ca. 1330°C gebracht. Diese Temperatur ist durch Anschweißen

von extrem dünnen Pt-PtRh-Thermoelementen mit 0,1 mm Durchmesser (Wärmeableitung!) an verschiedenen Proben mit 11,5 A gut reproduzierbar gemessen worden. Ein Strom von ca. 12,3 A führt bereits zum Durchschmelzen (1490°C) der Drahtproben. Eine Glühzeit von 15 bis 20 Minuten reicht bei 1330°C aus, um die ausgeschiedene ϵ -Phase wieder in Lösung zu bringen.

Während der Homogenisationszeit wird der Regeltransformator des Ofens kurzzeitig heruntergeregelt, um zu verhindern, daß der Ofen durch die glühende Probe über die Versuchstemperatur hinaus aufgeheizt wird. Durch diese Maßnahme gelangt die Probe nach Abschalten des Homogenisierungsstromes innerhalb von etwa 8 - 10 Minuten auf Versuchstemperatur ("Umschrecken"). Kurzzeitige Erhöhung des Schutzgasstromes führt zu einer weiteren Beschleunigung der Abkühlung auf Versuchstemperatur. Zwischen den Zeiten t_0 und t_K zeigt der registrierte Widerstand keine sichtbare Veränderung. Der Zeitpunkt t_K definiert damit die Inkubations- oder Keimbildungszeit, die von t_0 an gerechnet wird. Aufgetragen wird die Größe $1-W$, die entsprechend dem elektrischen Widerstand mit der Zeit von 1 auf den Wert 0 abnimmt.

Im oberen Teil der Abbildung 3 ist mit der gleichen Zeitachse schematisch Geschwindigkeit, Zeitpunkt und Dauer der Überlagerten Torsionsverformung sowie die Variation der drei Größen während der Ausscheidung durch Pfeile dargestellt.

3.1 Variation der Verformungsgeschwindigkeit

Die Verformung während der Homogenisierungsglühung zeigt unabhängig von Geschwindigkeit und Dauer keinerlei Einfluß auf die anschließende Keimbildung und Ausscheidung. Die Temperaturen sind offensichtlich so hoch, daß zusätzlich erzeugte Leerstellen und Versetzungen nach Beendigung der Verformung sofort wieder ausheilen. Die Keimbildungszeit beträgt bei der hauptsächlich vorliegenden Auslagerungstemperatur von 616°C nur ein bis zwei Stunden, so daß während dieser Zeit eine quantitative Untersuchung des Verformungseinflusses nicht möglich ist. Die Verformung während der Keimbildungszeit ist jedoch bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit ein gutes Hilfsmittel (Abschnitt 4).

Der Hauptvorteil der Apparatur besteht in der Möglichkeit, den Einfluß der Verformung während der Ausscheidung ohne Unterbrechung der Widerstandsregistrierung zu untersuchen. Deshalb sind in diesem Zeitabschnitt alle drei Kenngrößen der Verformung variiert worden (Abb. 3).

Bei der Torsion ist die Verformung über den Probenquerschnitt nicht konstant. Man kann nach P. Feltham und J. Spears¹⁷⁾ für eine feste Probenlänge l_0 die mittlere Verformung γ bei einer Torsion um den Winkel θ durch Integration über den Radius r_0 berechnen:

$$\gamma_{Z\theta} = r \cdot \theta / l_0$$

$$\gamma = (1/2\pi r_0^2) \int_0^{r_0} (r\theta/l_0) 2\pi r dr = 2 r_0 \theta / 3 l_0$$

Mit den Umdrehungsgeschwindigkeiten des rotierenden Stützrohres lassen sich damit für eine Probenlänge von 100 mm die mittleren Verformungsgeschwindigkeiten $\dot{\gamma}$ berechnen. Um einheitliche Anfangsbedingungen zu verwirklichen, wird die Verformung jeweils nach 20 % ungestörter Umwandlung eingeschaltet und so abgeschaltet, daß immer die gleiche mittlere Gesamtverformung ($\gamma = 0,024$) erreicht wird (Abb. 4). Aus den Kurven der einfachlogarithmischen Auftragung lassen sich keine quantitativen Größen entnehmen. Deshalb wird entsprechend dem exponentiellen Zeitgesetz für die Ausscheidung^{11,18,19)} eine doppeltlogarithmische Auftragung des natürlichen Logarithmus der Größe $(1 - W)$ gegen die Zeit $(t - t_K)$ vorgenommen (τ : Zeitkonstante):

$$W(t) = 1 - \exp \{ -[(t - t_K)/\tau]^n \} \quad (1)$$

$$- \ln (1 - W(t)) = [(t - t_K)/\tau]^n$$

Die Auftragung der Meßkurven in einem solchen Diagramm (Abb. 5) ergibt bei Versuchen ohne Verformung Geraden, deren Steigung dem Zeitexponenten n entspricht. Die Zeitkonstante τ (Zeit $(t - t_K)$ für $W = 0,63$) ist ebenfalls aus dem Diagramm zu entnehmen (Abschnitt 4).

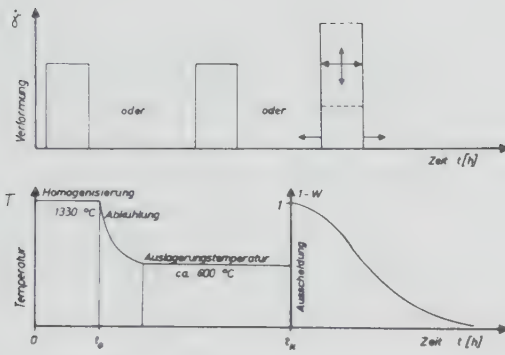


Abb 3 Zeitschema der Versuche

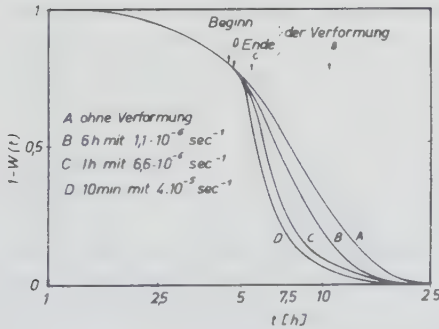


Abb 4: Ausscheidungskurven mit und ohne gleichzeitige Verformung
Fe 15 Mo, 616 °C

Nach Einschalten der Torsionsverformung erhöht sich die Ausscheidungsgeschwindigkeit. Die verstärkte Zunahme des ausgeschiedenen Anteils $W(t)$ führt zu einem steileren Anstieg der Kurven in Abbildung 5, der grundsätzlich sowohl auf einer kontinuierlichen Abnahme der Zeitkonstanten τ als auch auf einer Zunahme des Exponenten n beruhen könnte. Die Art der Auftragung legt zunächst eine formale Beschreibung durch einen erhöhten Zeitexponenten nahe. Die bei einer Verformungsgeschwindigkeit erreichte Maximalsteigung n bleibt auch nach Beendigung der Verformung noch einige Zeit konstant, ehe sie kontinuierlich auf einen Wert abnimmt, der unter dem vor Beginn der Verformung liegt. Aus einer doppeltlogarithmischen Auftragung der Maximalsteigung n gegen die Verformungsgeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ erhält man das Potenzgesetz

$$n \sim \dot{\gamma}^{1/3}$$

3.2 Variation des Verformungszeitpunktes

In verschiedenen Umwandlungsstadien wurde der Ausscheidung eine Verformung mittlerer Geschwindigkeit ($\dot{\gamma} = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$, 1 h) überlagert. Es zeigte sich, daß bis zur Hälfte der Umwandlung immer die gleiche Zunahme des Exponenten zu beobachten ist. Mit weiter zunehmendem Umwandlungsbruchteil wird die beschleunigende Wirkung der überlagerten Verformung geringer (Abb. 7).

3.3 Variation der Verformungsdauer

Wie im Abschnitt 3.1 wird durch den einheitlichen Beginn der Verformung nach 20 % ungestörter Auslagerung für gleiche Anfangsbedingungen gesorgt. Eine Verformung mittlerer Geschwindigkeit ($\dot{\gamma} = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$) wird nun für verschiedene Zeiten der Umwandlung überlagert. Es werden zwei wichtige Beobachtungen gemacht:

- a) Schon sehr kurze Verformungsintervalle (15 - 20 Minuten, entsprechend einer Gesamtverformung von $\gamma \approx 6 \cdot 10^{-3}$) reichen aus, um die der Verformungsgeschwindigkeit entsprechende Maximalsteigung n (Abschnitt 3.1) zu erreichen.

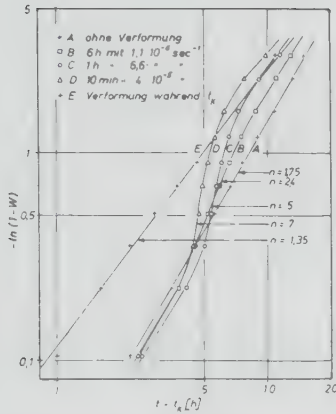


Abb. 5
Ausscheidungskurven mit und ohne gleichzeitige Verformung
Fe 15 Mo 616 °C

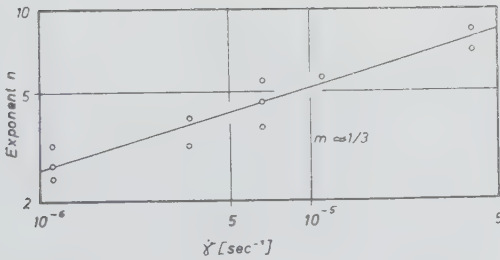


Abb. 6:
Abhängigkeit des Zeitexponenten von der Torsionsgeschwindigkeit

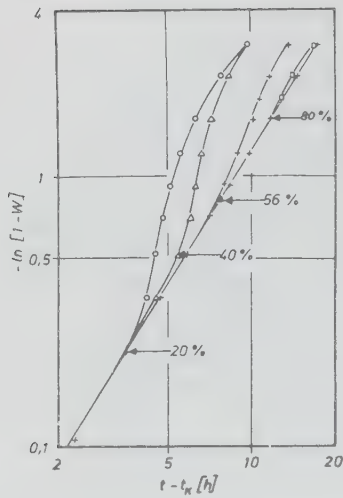


Abb. 7:
Einfluß der Verformung ($5,6 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$) in verschiedenen
Ausscheidungsstadien. Fe 15 Mo, 616 °C

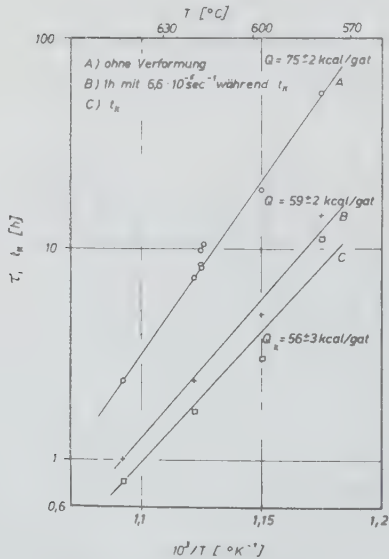


Abb. 8:
Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten τ
und der Keimbildungszeit t_N

- b) Selbst Verformungsintervalle von mehreren Stunden führen zu keiner weiteren Zunahme des Exponenten n .

4. Variation der Auslagerungstemperatur mit und ohne überlagerte Verformung

Die Temperaturabhängigkeit der Ausscheidung ist durch die Temperaturabhängigkeit der Keimbildungszeit t_K und der Zeitkonstanten τ gegeben. Um die Aktivierungsenergien für Keimbildung und Ausscheidung zu untersuchen, wurde folgende Versuchsreihe durchgeführt. Bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen zwischen 595 und 643 °C wurde jeweils ein Ausscheidungsverlauf mit und ohne Verformung aufgenommen. Als Verformung wurde eine einheitliche Torsion (30 Minuten mit $6,6 \cdot 10^{-6} \cdot \text{sec}^{-1}$) während der Keimbildungszeit gewählt. Die Keimbildungszeit und die Zeitkonstante bei Versuchen mit und ohne Verformung gehorchen einer Arrhenius-Gleichung (Abb. 8):

$$t_K = t_K^0 \cdot \exp(Q_K/RT) \quad (2)$$

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(Q/RT)$$

Q_K, Q : Aktivierungsenergien für Keimbildung bzw. Ausscheidung

t_K^0, τ_0 : Konstanten

Die Aktivierungsenergien lassen sich mit der Steigung der Geraden in Abb. 8 berechnen. Sie sind in der Tabelle mit den von A. Fuchs¹¹⁾ ermittelten Werten zusammengestellt. Es wird dabei zwischen "umgeschreckten", d. h. in der Apparatur von Homogenisations- auf Auslagerungstemperatur abgekühlten, und "abgeschreckten" Proben unterschieden, die nach der Homogenisierung in Wasser abgeschreckt und dann auf Auslagerungstemperatur gebracht werden.

Tabelle: Aktivierungsenergien

	Q_K		umgeschreckt		Q abgeschreckt		verformt	
	$\frac{\text{kcal}}{\text{g at}}$	eV	$\frac{\text{kcal}}{\text{g at}}$	eV	$\frac{\text{kcal}}{\text{g at}}$	eV	$\frac{\text{kcal}}{\text{g at}}$	eV
Diese Arbeit	56 + 3	2,4 + 0,13	75 + 2	3,3 + 0,09	--	--	59 + 3	2,6 + 0,13
Nach A.Fuchs ¹¹⁾	84 + 5 64(abgeschr.)	3,7 + 0,27	95 + 5	4,1 + 0,22	76 + 5 65(Härtemes.)	3,2 + 0,22	--	--

5. Präparation von Folien für die elektronenmikroskopische Durchstrahlung

Verschiedene Zustände der Keimbildung und Ausscheidung sollten elektronenmikroskopisch untersucht werden, da die Auflösung der Lichtmikroskopie (Abb. 9 - 11) nicht ausreichte, Einzelheiten sichtbar zu machen. Die Herstellung von durchstrahlbaren Folien erwies sich insofern als äußerst schwierig, als die zu untersuchenden Proben in Form von 0,75 mm dicken Drähten vorlagen. Es ist ein Verfahren entwickelt worden, aus diesen Drähten mit ca. 20 % Ausbeute Folien herzustellen:

10 mm lange Abschnitte der Probe werden in eine 1 mm dicke Technovit-Scheibe (Zweikomponenten-Kunststoff) eingebettet, die von beiden Seiten auf ca. 0,3 mm Dicke abgeschliffen wird. Nach dem Ausbetten werden die so erhaltenen Streifen mit Pattex-Kleber auf eine gehärtete Stahlschablone geklebt und auf 0,12 mm Dicke geschliffen. Durch die Schablone wird dafür gesorgt, daß die nach dem ersten Schleifen eventuell keilförmig vorliegenden Streifen am Ende des Schleifvorganges möglichst planparallel sind. Mit Pattex-Verdünner werden die Proben wieder abgelöst und gereinigt. Sie haben jetzt die Abmessungen 10 x 0,75 x 0,12 mm³.

Für das elektrolytische Polieren müssen die Ränder der Streifen mit Isolierlack abgedeckt werden, um die bevorzugte Auflösung der Proben vom Rand her zu vermeiden. Diese Arbeit ist wegen der geringen Abmessungen nur mit Hilfe einer Lupe durch-

zuführen. Eine so präparierte Probe wird als Anode symmetrisch zwischen zwei plattenförmigen Kathoden justiert und in einen Chromessigsäure-Elektrolyten (133 ml $\text{CH}_3\text{-COOH}$, 7 ml H_2O , 25 g CrO_3) getaucht. Bei einer Spannung von 55 V wird solange poliert, bis zwei entstandene Löcher gerade zusammenwachsen. Die dabei entstehenden Zungen erweisen sich in den meisten Fällen als durchstrahlbar (Abb. 12, 13, 14).

Da der Elektrolyt undurchsichtig ist und mit einem Magnetrührer ständig bewegt werden muß, ist der Zeitpunkt des Zusammenwachsens der Löcher bei diesen kleinen Probenabmessungen nur schwer abzapassen. Häufig müssen die Proben bis zu viermal neu ablackiert werden, wenn neue Ränder entstanden sind oder der erste Lack durch die Turbulenz im Elektrolyten abgelöst worden ist.

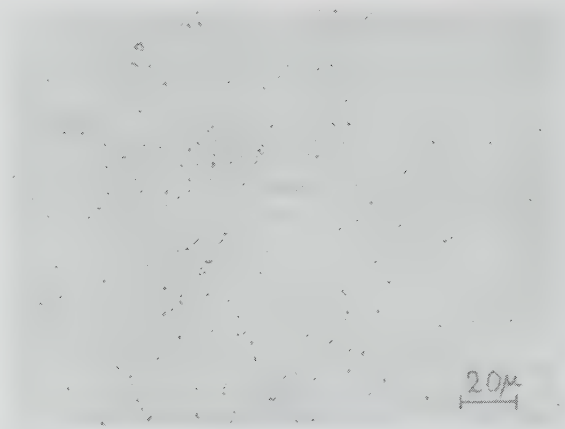


Abb. 9: Fe 9,3 At.-% Mo, 616 °C, 2,3 h
ca. 5 % ausgeschieden; homogene
Verteilung der wachsenden Teil-
chen, verursacht durch Keimbil-
dung an Versetzungen im Kornin-
neren

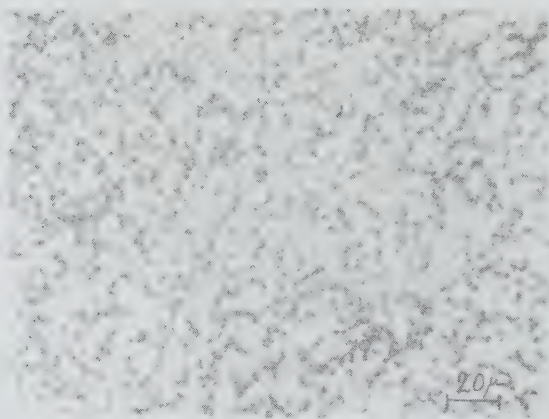


Abb.10: Fe 9,3 At.-% Mo, 616 °C, 7,6 h
ca. 50 % ausgeschieden; Beginn
der gegenseitigen Wachstumsbe-
hinderung der Ausscheidungsbe-
reiche

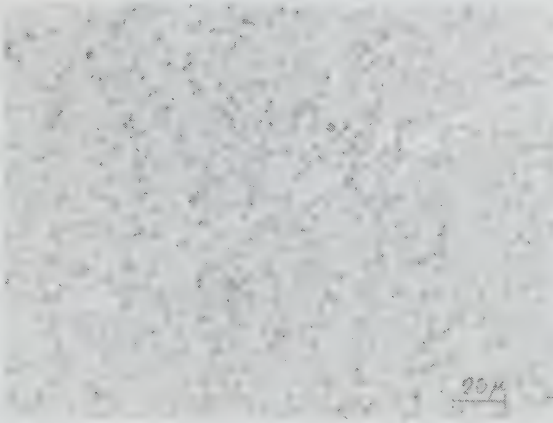


Abb. 11a: Fe 9,3 At.-% Mo, 616 °C, 3,9 h
ca. 15 % ohne Verformung aus-
geschieden

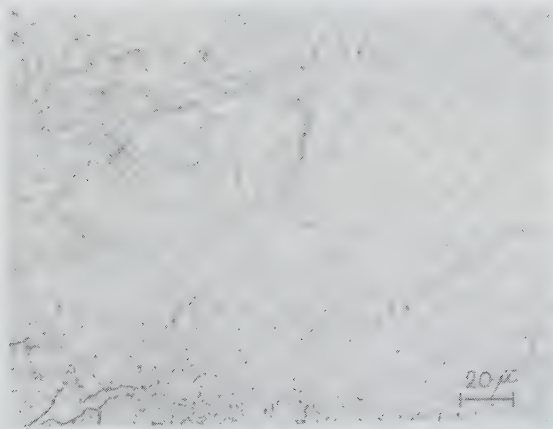


Abb. 11b: Fe 9,3 At.-% Mo, 616 °C, 1,3 h
während der Keimbildungszeit
mit $4 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ verformt, ca.
15 % ausgeschieden

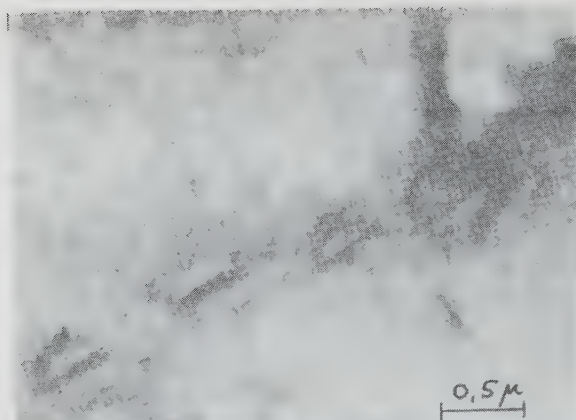


Abb. 12: Fe 9,3 At.-% Mo, 616 °C, ca. 15 %
ohne Verformung ausgeschieden

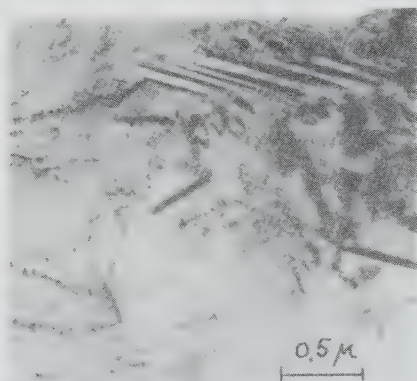


Abb. 13: Fe 9,3 At.-% Mo, 616 °C,
nach 10 % ungestörter Aus-
scheidung verformt, insge-
samt ca. 15 % ausgeschieden

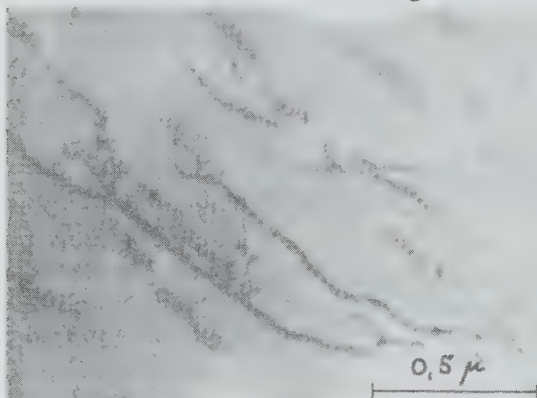


Abb. 14: Fe 9,3 At.-% Mo, 616 °C, Keimbil-
dung an Versetzungen nach Verformung

I. Diskussion der Ergebnisse

Ausscheidungstyp

Die erste Betrachtung der elektronenmikroskopischen und lichtmikroskopischen Aufnahmen legt die Vermutung nahe, daß es sich bei der Ausscheidung der ϵ -Phase um einen diskontinuierlichen Vorgang handelt. Lamellenartige Verteilung der ϵ -Phase und das zeitliche Vorhandensein von entmischten und noch nicht entmischten Gefügebereichen - zumindest gegen Ende der Ausscheidung (Abb. 10) - sind ebenso typisch für diskontinuierliche Ausscheidung wie das lineare Zeitgesetz für das Wachstum der entmischten Bereiche, das von E. Hornbogen⁹⁾ und A. Fuchs¹¹⁾ an übersättigten Eisen-Molybdän-Legierungen gefunden worden ist.

A. Fuchs und in dieser Arbeit wurde jedoch ein Exponent $n = 1$ (abgeschreckte oder verformte Proben) und $n = 1,3$ bis $1,7$ (abgeschreckte Proben) im exponentiellen Zeitgesetz für die Ausscheidung gefunden, der mit dem für diskontinuierliche oder ektoidische Umwandlung erwarteten Exponenten von $n = 3$ bis 4 (Ilschner¹⁸⁾) nicht übereinstimmt. Diese Zeitexponenten sind für kontinuierliche Ausscheidung bei abgeschlossener Keimbildung vor der Ausscheidung ($N(t) = N_0(t_K)$, $n=1$), bzw. bei konstanter Keimbildungsgeschwindigkeit ($N(t) \sim t$; $n = 1,7$) (Ilschner¹⁹⁾) zu erwarten.

von E. Hornbogen¹⁰⁾ berichtet aufgrund elektronenmikroskopischer Untersuchungen an einer Fe 20 At.-% Mo-Legierung von einer "besonderen Art" diskontinuierlicher Entmischung. Er behauptet, daß die Keimbildung nicht nur an Korngrenzen einsetzt, sondern an Versetzungen, Versetzungsnetzwerken und Gleitlinien beginnt (Abb. 9). Es ist keine Grenze zwischen entmischten und nicht entmischten Bereichen festzustellen und die Orientierung der Matrix bleibt bei der Ausscheidung erhalten. Weiterhin ist das Teilchenwachstum eindeutig auf Volumen- und nicht auf Kurzschlußdiffusion zurückzuführen. Hornbogen nennt diese Art der diskontinuierlichen Ausscheidung autokatalytisch, da sie als dicke Platten auf $\{110\}_{\alpha\text{-Fe}}$ -Ebenen wachsenden ϵ -Teilchen an Versetzungen erzeugen, die wiederum als Orte neuer Keim-

bildung dienen ($N(t) \sim t$, s. o.). Dieses ausschließliche Wachstum auf bestimmten Flächen führt zu einem Netzwerk von Ausscheidungsplatten, das den erwähnten Lamellencharakter im Gefügebild hervorruft.

Die eigenen Beobachtungen und eine genauere Analyse der Meßwerte von Hornbogen⁹⁾ und Fuchs ergeben nur bei der Beurteilung des gesamten Ausscheidungsverlaufes ein zeitlineares Wachstum der entmischten Bereiche. Beschränkt man sich auf den Anfang der Entmischung bis etwa 50 % Ausscheidung, so erhält man keineswegs ein lineares Wachstumsgesetz, sondern eine Zunahme des Teilchendurchmessers mit der Wurzel der Zeit. Dieses Teilchenwachstum ist für die kontinuierliche Ausscheidung charakteristisch. Sie ist von Hornbogen¹⁰⁾ für weniger übersättigte Eisen-Molybdän-Legierungen vorausgesagt und von Fuchs in einer Fe 6,0 At.-% Mo- und Fe 7,7 At.-% Mo-Legierung ausschließlich gefunden worden.

Die hier untersuchte Fe 9,3 At.-% Mo-Legierung zeigt bei Gefügebeobachtungen nicht mehr so eindeutig kontinuierliches Ausscheidungsverhalten. Eine Erklärung läßt sich durch Betrachtung der Konzentrationsverhältnisse finden. Die kontinuierliche Ausscheidung von Fe_3C aus einer FeC-Legierung bei tiefer Temperatur ergibt große Diffusionshöfe um die Fe_3C -Teilchen herum. Die Kohlenstoffkonzentration des Zementits beträgt 25 At.-%, während der übersättigte Mischkristall ca. 0,1 bis 1 At.-% C enthält. Nur wenige Keime können die durch den großen Konzentrationsunterschied hervorgerufene Schwelle der Aktivierungsenergie überwinden und weiterwachsen. Der Konzentrationsunterschied bei der Ausscheidung der ϵ -Phase mit 40 At.-% Molybdän in einer Fe 9,3 At.-% Mo-Legierung ist weit geringer, und die Zahl der wachstumsfähigen Keime dementsprechend höher. Durch den geringeren Teilchenabstand erfolgt die gegenseitige Beeinflussung und Begrenzung des Wachstums früher und führt mit verstärkter Autokatalyse zu einheitlicher, geringer Teilchengröße. In diesem Stadium des Ausscheidungsverlaufs läßt sich dann auch das zeitlineare Wachstum der entmischten Bereiche beobachten. Bei abgeschreckten, nach der Homogenisation kaltverformten oder während der Keimbildungszeit warmverformten Proben sind die Keime mit großer

Dichte zu Beginn der Ausscheidung vorhanden, so daß der deutlich kontinuierliche Charakter schon bei kleineren Umwandlungsbruchteilen verlorengeht. Gleichzeitig ist eine feinere Dispersion der Teilchen zu beobachten (Abb. 11 a+b).

2. Deutung des Verformungseinflusses während der Ausscheidung

Die beobachtete Beschleunigung der Ausscheidung durch überlagerte Verformung kann auf zwei verschiedene Mechanismen zurückgeführt werden: erleichterte Diffusion oder zusätzliche Keimbildung. Der erste Gesichtspunkt soll später noch einmal untersucht werden, während auf den zweiten Effekt im folgenden näher eingegangen werden soll.

Nach B. Ilchner¹⁹⁾ wirkt sich Keimneubildung auf das Zeitgesetz der Ausscheidung durch die Abhängigkeit der Zeitkonstanten τ von der Keimdichte N bzw. des mittleren Keimabstandes d aus:

$$\tau \sim d^2/D \quad (3)$$

Eine Verringerung von τ durch Abnahme des Keimabstandes vergrößert das Argument der Exponentialfunktion und ergibt so eine beschleunigte Zunahme des Exponentialterms.

2.1 Einfluß der Verformungsgeschwindigkeit

Durch die überlagerte Verformung wird die Versetzungsdichte erhöht und damit die Möglichkeit der Keimneubildung geschaffen. Unter der Annahme, daß die Keimdichte etwa der Versetzungsdichte entspricht, ist eine Zunahme des Beschleunigungseffektes mit der Verformungsgeschwindigkeit zu erwarten. Der quantitative Zusammenhang zwischen der Verformungsgeschwindigkeit und Versetzungs- bzw. Keimdichte einerseits und beschleunigter Ausscheidung andererseits ließe sich nur über die Zeitkonstante τ (3) und das exponentielle Zeitgesetz (1) ermitteln. Die durchgeführten Ausscheidungs-Verformungsversuche lassen aber die erforderliche exakte Bestimmung der Zeitkonstanten τ nicht zu, so daß die beobachtete Zunahme des Zeitexponenten n mit der dritten Wurzel der Verformungsgeschwindigkeit (Abb. 6) nur als qualitativ richtiges Ergebnis anzusehen ist.

2.2 Einfluß des Verformungszeitpunktes

Ein weiteres Argument dafür, daß die Verformung sich primär auf die Keimbildung auswirkt, ergibt sich aus der Variation des Verformungszeitpunktes. Bis etwa 50 % der Ausscheidung ist der Einfluß einer überlagerten Verformung bestimmter Dauer und Geschwindigkeit unabhängig vom Zeitpunkt ungefähr gleich groß, d. h. es wird die gleiche Zunahme des Zeitexponenten beobachtet (Abb. 7). Setzt die Verformung erst in späteren Ausscheidungsstadien ein, so wird der Beschleunigungseffekt immer geringer. Daraus kann geschlossen werden, daß nur zu Beginn der Umwandlung ausreichend übersättigter Mischkristall vorliegt, um durch eine einheitliche Verformung die Bildung einer etwa gleichen Anzahl neuer Keime zu ermöglichen. In späteren Ausscheidungsstadien ist die Überlappung der Diffusionshöfe der Ausscheidungen so weit fortgeschritten, daß nur an wenigen Stellen neue Keime entstehen können.

2.3 Einfluß der Verformungsdauer

Wird der Zeitpunkt und die Geschwindigkeit der Verformung konstant gehalten und die Dauer verändert, so ergibt sich schon nach kurzen Zeiten eine Sättigung. Nach Einsetzen der Verformung wird innerhalb kurzer Zeit die der Verformungsgeschwindigkeit entsprechende Versetzungsdichte erreicht. An diesen Versetzungen entstehen Keime, die sofort zu wachsen beginnen. Eine weitere Verformung wirkt nicht mehr beschleunigend auf die Entmischung, weil die wachsenden Keime für einen schnellen Abbau der Mischkristallübersättigung sorgen und damit weitere Keimbildung verhindern.

2.4 Deutung der licht- und elektronenmikroskopischen Gefügebilder

Die Ergebnisse der drei beschriebenen Versuchsvariationen sind nur indirekt als Bestätigung der Annahme zu werten, daß die Verformung durch Keimneubildung beschleunigend auf die Ausscheidung wirkt. Zum Teil könnten sie aber auch als Argumente für die Annahme einer etwa durch Versetzungskurzschlüsse oder überzählige Leerstellen beschleunigten Diffusion herangezogen werden. Ein direkter Nachweis neuer Keime gelang durch licht- und elektronen-

mikroskopische Aufnahmen. Eine während der Keimbildungszeit verformte Probe zeigt nach 15 % Ausscheidung eine etwa dreibis vierfach höhere Teilchendichte (Abb. 11b) als eine Probe, die ohne Verformung bis zum gleichen Umwandlungsbruchteil ausgelagert worden ist (Abb. 11a). Die Auflösung der Lichtmikroskopie erlaubt nur die Beobachtung ausreichend gewachsener Teilchen, während neu entstandene Keime nur mit elektronenmikroskopischer Durchstrahlung zu beobachten sind.

Eine bis 15 % ausgeschiedene Probe weist bei elektronenmikroskopischer Durchstrahlung Teilchen einheitlicher Größe im übersättigten Mischkristall auf (Abb. 12). An den Rändern hat zum Teil schon eine geringe autokatalytische Keimbildung eingesetzt. Die regelmäßige Anordnung der Teilchen beruht auf Keimbildung an einzelnen Versetzungen und Subkorn Grenzen. Dabei ist durch die Homogenisierungsglühung und anschließende Umschreckbehandlung nur eine geringe Versetzungsdichte in polygonisierter Anordnung vorhanden.

Eine weitere Probe wird bis etwa 10 % Umwandlung ausgelagert, mit mittlerer Verformungsgeschwindigkeit verformt und so abgeschreckt, daß die Gesamtausscheidung ebenfalls 15 % beträgt. Durchstrahlungsaufnahmen dieser Probe zeigen neben der in unverformten Proben beobachteten Teilchenverteilung noch zusätzliche sehr kleine Teilchen einheitlicher Größe in Mischkristallgebieten (Abb. 13). Ihre Entstehung ist eindeutig auf Keimbildung entlang Versetzungslinien und an Versetzungsknoten zurückzuführen (Abb. 14).

3. Modellrechnung

Die im vorigen Abschnitt weitgehend bestätigte Annahme der Keimneubildung durch überlagerte Verformung läßt den Versuch sinnvoll erscheinen, die Vorgänge rechnerisch in einem Modell zu erfassen und mit den Experimenten zu vergleichen. Dazu wird eine von C. Zener²⁰⁾ durchgeführte Rechnung modifiziert und mit einer Keimbildungsfunktion kombiniert.

Für die Rechnung sind zwei Voraussetzungen zu machen, von denen die erste in der Annahme von Punktkeimen besteht und recht gut erfüllt ist. Die zweite erfordert Kugelsymmetrie und ist wegen der plattenförmigen ϵ -Ausscheidung nur beschränkt zu Beginn der Umwandlung erfüllt. Weiterhin gilt die Modellrechnung nur für ungestörtes Wachstum der Keime, deshalb ist sie für geringe Keimdichten nur bis etwa 50 % Umwandlung gültig, während sie für höhere Keimdichten noch eher versagt.

Im ersten Teil der Rechnung wird die Einbaugeschwindigkeit $\dot{n}(r,t)$ für Atome in ein einzelnes Teilchen berechnet. Nach C. Zener²⁰⁾ ist die Einbaugeschwindigkeit proportional der Oberfläche des Keimes, dem Konzentrationsgradienten an der Oberfläche und dem Diffusionskoeffizienten. C. A. Wert und C. Zener²¹⁾ berechnen unter bestimmten, hier erfüllten Voraussetzungen den Gradienten an der Oberfläche zu

$$\left. \frac{dc}{dR} \right|_{R=r} = \frac{\Delta c}{r}$$

wobei Δc die Differenz der Konzentrationen im übersättigten Mischkristall und an der Oberfläche des Teilchens mit dem Radius r ist. Damit ist bei konstantem Diffusionskoeffizienten die Einbaugeschwindigkeit dem Teilchenradius proportional:

$$\dot{n}(r,t) = 4\pi r^2 \times \frac{\Delta c}{r} = r \quad (4)$$

Die Zeitabhängigkeit des Radius r bis zum Einsetzen der gegenseitigen Beeinflussung läßt sich aus der Gleichung für die insgesamt bis zur Zeit t in ein Teilchen eingebauten Atome gewinnen. Mit der Atomdichte ρ_A im Teilchen erhält man

$$\int_0^t \dot{n}(r,t) dt = \rho_A \frac{4\pi r^3}{3} \quad (5)$$

Nach der Zeit differenziert folgt daraus die Proportionalbeziehung

$$\dot{n}(r,t) = r^2 \quad (6)$$

(6) in (4) eingesetzt und integriert ergibt die gesuchte Zeitabhängigkeit des Teilchenradius und damit der Einbaugeschwindigkeit $\dot{r}(r,t)$:

$$\begin{aligned} r^2 \dot{r} &\sim r \\ r dr &= dt \\ r^2 &\sim t \quad \text{oder} \quad r \sim t^{1/2} \end{aligned}$$

Mit (4):

$$\dot{r}(r,t) \sim t^{1/2} \quad (7)$$

Für die Zahl der Keime wird eine zusammengesetzte Zeitfunktion angesetzt, die den Verformungsversuchen entspricht. Sei $N(t)$ die Zahl der Keime zur Zeit t und N_0 die Zahl der Keime zur Zeit $t = 0$; t_1 und t_2 der Beginn bzw. das Ende des Verformungsintervalls, so soll gelten:

$$N(t) = N_0 + \alpha t \quad \text{für} \quad t_1 < t < t_2$$

Die Konstante α ist dabei durch das Zeitintervall $(t_2 - t_1)$ und die Zahl der neugebildeten Keime N_1 bestimmt:

$$\alpha = N_1 / (t_2 - t_1)$$

Der ausgeschiedene Bruchteil $W(t)$ läßt sich nun durch Integration berechnen und durch Division mit der Zahl der insgesamt nach der Umwandlung ausgeschiedenen Atome $n(\infty)$ normieren:

$$W(t) = N(t) \cdot \int_0^t \dot{r}(r,t) dt / n(\infty)$$

Setzt man in diese Gleichung $\dot{r}(r,t)$ und $N(t)$ ein und integriert über die Zeit, so erhält man die zusammengesetzte Funktion:

$$W(t) = \begin{cases} (K \cdot N_0 \cdot t^{3/2} & \text{für } t < t_1 \\ (K \cdot N_0 \cdot t^{3/2} + KN_1(t-t_1)^{5/2} / (t_2-t_1) & \text{für } t_1 < t < t_2 \\ (K \cdot N_0 \cdot t^{3/2} + KN_1(t-t_1)^{3/2} & \text{für } t_2 < t \end{cases} \quad (8)$$

Die Konstante KN_0 wird durch Anpassung der berechneten Kurve (8) an die gemessene Kurve für $W(t) = 0,1$ bestimmt: $KN_0 = 2,53 \cdot 10^{-2}$. Für KN_1 werden versuchsweise verschiedene Vielfache von KN_0 eingesetzt und mit den Versuchszeiten t_1 und t_2 (bzw. t_1' und t_2') einige Kurven berechnet. In einem doppelt-logarithmischen Diagramm werden sie mit den gemessenen Kurven verglichen (Abb. 15).

Für $N_1 = 2 N_0$ wird ein bei mittlerer Verformungsgeschwindigkeit (1 h mit $6,6 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$; vergl. Abb. 5) gemessener Ausscheidungsverlauf gut angenähert, während für die schneller verformte Probe (10 Min. mit $4 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$) $N_1 = 4N_0$ in die Rechnung einzusetzen ist. Eine schnell abgekühlte Probe zeigt einen Ausscheidungsverlauf, der insgesamt zu kürzeren Zeiten verschoben ist. Eine berechnete Kurve, der eine 20 % höhere Anfangskeimdichte N_0 zugrundegelegt wird, ist mit der gemessenen ebenfalls mit guter Übereinstimmung in das Diagramm eingezeichnet worden. Schließlich wird für eine Probe, die während der Keimbildungszeit mit $4 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ verformt worden ist, die gemessene Kurve mit einer für vierfache Anfangskeimdichte berechneten verglichen. Hier zeigt sich, daß durch die schnell einsetzende gegenseitige Beeinflussung des Teilchenwachstums die Modellrechnung nur bis ca. 25 % der Umwandlung gültig ist.

Die Brauchbarkeit dieser Modellrechnung, die sich durch die gute Beschreibung der gemessenen Kurven erwiesen hat, darf nicht darüber hinwegtäuschen, daß es sich nur um eine Näherungsrechnung für die Vorgänge zu Beginn der Umwandlung handelt. Der gesamte Ausscheidungsverlauf wird dessen ungeachtet am besten durch das exponentielle Zeitgesetz ((1), Abschnitt 3.1) beschrieben. Dieser Widerspruch klärt sich auf, wenn man das exponentielle Zeitgesetz für kleine Argumente des Exponenten in eine Reihe entwickelt und nach dem ersten Glied abbricht:

$$W(t) = 1 - 1 + [(t - t_K)/\tau]^n \sim (t - t_K)^n \quad \text{für } (t - t_K) \ll \tau$$

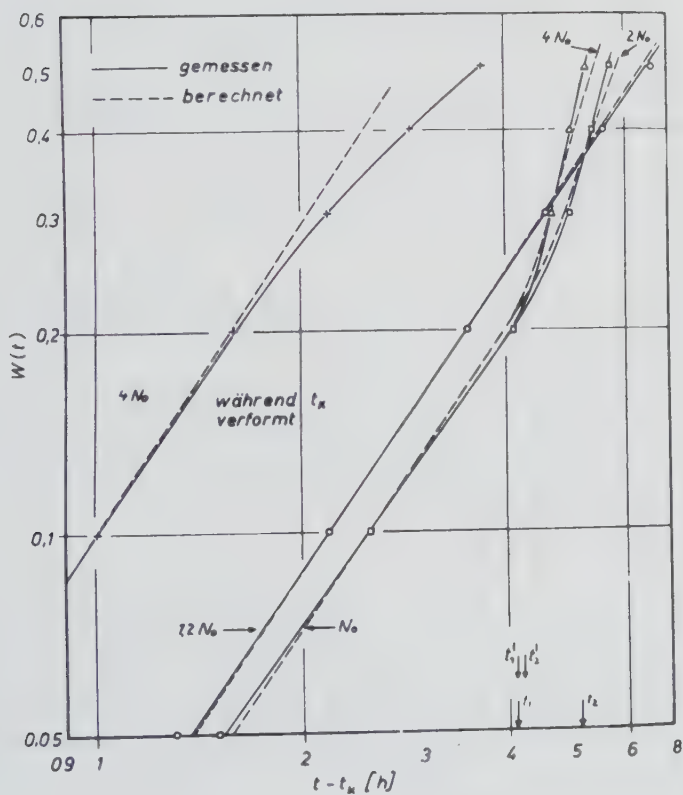


Abb. 15:
Vergleich gemessener Kurven mit der Modellrechnung

4. Deutung der Aktivierungsenergien

Die Aktivierungsenergie für ungestörte Ausscheidung in umgeschreckten Proben der Fe 9,3 Mo-Legierung ist mit 95 kcal/g at (A. Fuchs) bzw. 75 kcal/g at (diese Arbeit: Abb. 8) im Vergleich zur Aktivierungsenergie für Diffusion sehr hoch. Für das System Eisen-Molybdän sind von J. L. Ham²²⁾ und E. Schmidtmann, H.-D. Hannen und H. Schenck²³⁾ 57,7 bzw. 58,5 kcal/g at für die Aktivierungsenergie der Diffusion gefunden worden. Eigene Diffusionsversuche ergeben eine Aktivierungsenergie von 55 kcal/g at (siehe Anhang: Abb. 4). Schließlich liefert eine entsprechende Auftragung von Selbstdiffusionskonstanten, die von M. P. Lacombe und Mitarbeitern²⁴⁾ an einer Fe 2 Gew.-% Mo-Legierung gemessen worden sind (dortige Tab. 1), eine Aktivierungsenergie von 53 kcal/g at (Anhang: Abb. 4).

An abgeschreckten Proben werden von A. Fuchs¹¹⁾ 65 kcal/g at (Härtemessungen) und 76 kcal/g at (Widerstandsmessungen) für die Aktivierungsenergie ermittelt. Die Abkühlgeschwindigkeit beim Umschrecken der Proben ist bei den eigenen Versuchen absichtlich so groß wie möglich gewählt worden. Der geringe Wert der Aktivierungsenergie für Ausscheidung ist daher darauf zurückzuführen, daß die Bedingungen der abgeschreckten Proben angenähert worden sind.

Diese Zusammenhänge und der recht große Wert für die Keimbildungsenergie (56 kcal/g at, Abb. 8) lassen darauf schließen, daß je nach Größe der Abkühlgeschwindigkeit während der Ausscheidung noch mehr oder weniger Keimneubildung stattfindet. Die dafür erforderliche Energie hat zur Folge, daß die Aktivierungsenergie für Ausscheidung im Vergleich zur Aktivierungsenergie für Diffusion zu hoch gemessen wird:

$$\tau = \tau_0 \exp (Q/RT)$$

$$Q = Q_D + xQ_K, \quad 0 \leq x \leq 1$$

Q: für die Ausscheidung gemessene Aktivierungsenergie
 Q_D , Q_K : Aktivierungsenergie für Diffusion bzw. Keimbildung

Der beobachtete Unterschied bei der Ausscheidung in abgeschreckten und mehr oder weniger stark umgeschreckten Proben wird auch von anderen Autoren^{16,25)} auf Keimbildungsvorgänge zurückgeführt. Das Abschrecken wird von diesen Autoren mit Verformung in Zusammenhang gebracht.

Um die Keimneubildung während der Ausscheidung mit der daraus resultierenden Verfälschung der Aktivierungsenergie zu vermeiden, wird durch eine einheitliche Verformung während der Keimbildungszeit für eine einheitliche Keimdichte gesorgt. Die bei diesen Versuchen ermittelte Aktivierungsenergie von 59 kcal/g at (Abb. 8) stimmt mit der für Diffusion gut überein. Damit ist eindeutig nachgewiesen, daß die Ausscheidung durch Volumendiffusion erfolgt. Eine durch die Verformung begünstigte Kurzschlußdiffusion entlang Versetzungen hätte zu Aktivierungsenergien für die Ausscheidung führen müssen, die unter der für Diffusion liegen.

Ausscheidungsversuche lassen sich zur Bestimmung von Diffusionskonstanten und Diffusionsenergien heranziehen²⁶⁾. Werden die Ergebnisse dieser Arbeit in diesem Sinne interpretiert, so sind sie insofern als eine Erweiterung von Diffusionsmessungen anzusehen, als der Einfluß von überlagerter Verformung auf die Diffusion untersucht wird. Da gezeigt worden ist, daß die beschleunigende Wirkung der Verformung auf den Ausscheidungsverlauf eindeutig auf zusätzlicher Keimbildung beruht, kann ein Einfluß der Verformung auf die Diffusion ausgeschlossen werden. Dieses Ergebnis kann als Beitrag zu der Diskussion angesehen werden, die seit Jahren von verschiedenen Autoren²⁷⁻³⁶⁾ über den beschleunigenden Einfluß der Verformung auf die Diffusion bzw. Selbstdiffusion geführt wird.

Zusammenfassung
=====

Der Ausscheidung von ϵ -Phase in polykristallinen Drähten einer Fe 9,3 At.-% Mo-Legierung wird eine Torsionsverformung überlagert. Die für diesen Zweck konstruierte Apparatur wird beschrieben. Sie erlaubt durch Registrierung des elektrischen Probenwiderstandes eine kontinuierliche Aufnahme des Ausscheidungsverlaufes auch während der Verformung. Geschwindigkeit, Dauer und Zeitpunkt der Torsion werden variiert.

Es wird ein beschleunigender Einfluß der Verformung auf den Ausscheidungsverlauf beobachtet, der sich im exponentiellen Zeitgesetz

$$W(t) = 1 - \exp\{-(t-t_K)/\tau\}^n\}$$

in einer Zunahme des Zeitexponenten n mit der dritten Wurzel der Verformungsgeschwindigkeit ausdrückt.

Die Versuchsergebnisse werden mit Hilfe licht- und elektronenmikroskopischer Gefügebeobachtungen dahingehend gedeutet, daß der Beschleunigungseffekt auf zusätzlicher Keimbildung während der Verformung beruht.

Ergänzende Messungen der Aktivierungsenergien für Ausscheidung in verformten und unverformten Proben führen zu dem Ergebnis, daß eine Beschleunigung der Diffusion durch überlagerte Verformung (Kurzschlußdiffusion) ausgeschlossen werden kann.

Anhang
=====

Diffusionsversuche am Eisen-Molybdän-System

In der vorliegenden Arbeit spielen Diffusionsvorgänge eine entscheidende Rolle. Da entsprechende Daten nur vereinzelt in der Literatur^{22,23)} zu finden sind, wurden eigene Diffusionsversuche an Eisen-Molybdän-Legierungen im Mischkristallgebiet vorgenommen.

Nach dem im Abschnitt II. 1. beschriebenen Verfahren wurden drei Legierungen mit 2,25; 4,0 und 7,1 Gew.-% (1,32; 2,38 und 4,26 At.-%) Molybdän erschmolzen und zu Stangen mit 10 mm Durchmesser vergossen. Mehrere Diffusionspaare der 2,25 und 7,1 Gew.-% Mo-Legierungen wurden hergestellt. Dazu wurden jeweils zwei 10 mm lange Abschnitte der beiden Legierungen an einer Stirnfläche geschliffen, auf Diamantpaste poliert und in der reduzierenden Flamme eines Schweißbrenners in 15 bis 20 Sekunden zusammengeschweißt. Die so entstandenen Stempel wurden längs durchgesägt und angeschliffen. Eine Kontrolle der Schweißnaht ergab eine Dicke von 10 - 15 μm . Die Probenpaare wurden nun bei verschiedenen Temperaturen zwischen 800 und 950 °C unter Argon-Wasserstoff-Schutzgas für bestimmte Zeiten geglüht, abgeschreckt und angeschliffen.

Die Elektronenstrahl-Mikrosonde (JXA-3A der Firma JEOL) erlaubt eine kontinuierliche Aufnahme des durch die Diffusion entstandenen Konzentrationsprofils. Die Probe wird dazu mit konstantem Vorschub so unter dem festen Elektronenstrahl hinwegbewegt, daß die Diffusionsfront senkrecht gekreuzt wird. Die registrierte Zählrate kann direkt in ein Konzentrations-Weg-Diagramm übertragen werden (Abb. 1), da durch Eichmessungen an den drei Legierungen eine lineare Abhängigkeit der Zählrate von der Molybdän-Konzentration im Bereich zwischen 2,25 und 7,1 Gew.-% Molybdän ermittelt worden ist (Abb. 2).

Nach Seith³⁷⁾ kann durch eine Übertragung der $c(x)$ -Kurven auf Wahrscheinlichkeitspapier die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion kontrolliert werden. Eine entsprechende Auftragung

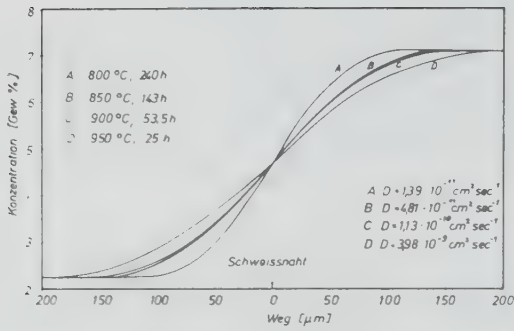


Abb 1 Diffusionskurven Fe 225 Mo / Fe 71 Mo, Mikrosonde

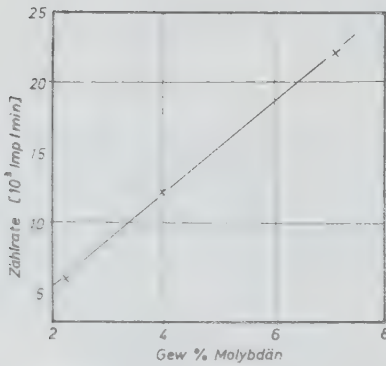


Abb 2: Eichkurve der Mikrosonde: Mo $L_{\alpha}(1)$ -Linie / Glimmer

der gemessenen Werte ergibt Geraden (Abb. 3). Damit ist gezeigt worden, daß die Diffusion im untersuchten Bereich nicht konzentrationsabhängig ist.

Mit Hilfe des Gaußschen Fehlerintegrals wurden aus den $c(x)$ -Kurven (Abb. 1) die Diffusionskoeffizienten bei den verschiedenen Temperaturen berechnet. Aus je neun Werten wurde der Mittelwert gebildet und reziprok über der absoluten Temperatur aufgetragen (Abb. 4). Aus der Steigung der Geraden berechnet sich die Aktivierungsenergie für Diffusion zu (55 ± 2) kcal/g at $(2,4 \pm 0,09)$ eV.

In das gleiche Diagramm (Abb. 4) sind Werte für die Selbstdiffusionskonstante des Eisens eingetragen worden, die von M. P. Lacombe und Mitarbeitern²⁴⁾ an einer Fe 2 Gew.-% Mo-Legierung gemessen worden sind. Der entsprechende Wert für die Aktivierungsenergie beträgt (53 ± 2) kcal/g at $(2,3 \pm 0,09)$ eV.

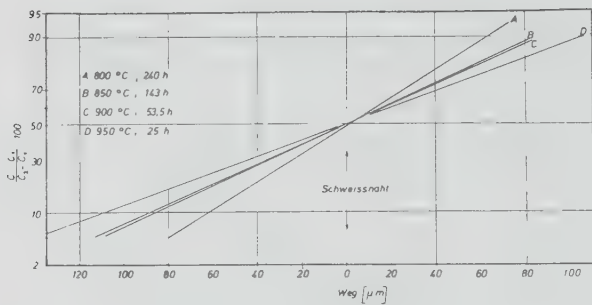


Abb 3 Kontrolle der Konzentrationsabhängigkeit

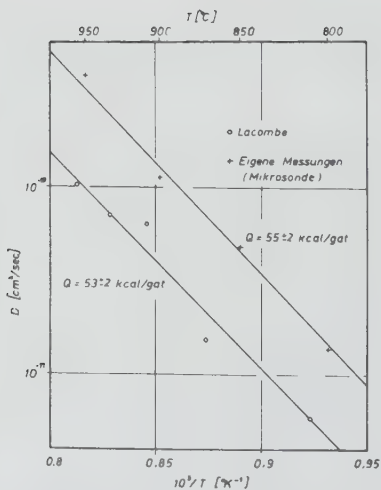


Abb. 4.
Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

Literaturverzeichnis

=====

- 1) Grant, N.J. in Donald Pecker (ed.) "The Strengthening of Metals", Reinhold Publishing Corporation, New York, 1964, 163/99
- 2) Fine, M.E. in Donald Pecker (ed.) "The Strengthening of Metals" (siehe 1), S. 141/62
- 3) Kelly, A.,
Nicholson, R.B. "Precipitation Hardening", Prog. in Material Science 10, 3, Pergamon Press, The Macmillan Co., New York, 1963
- 4) Detert, K. Archiv Eisenhw. 37 (1966) 579/89
- 5) Doremus, R.H. Acta Met. 6 (1958) 674/79
- 6) Wagner, C. Z. Elektrochem. 65 (1961) 581/91
- 7) Betteridge, W. "The Nimonic Alloys", Edward Arnold Ltd., London, 1961
- 8) Hornbogen, E. J. Appl. Physics 32 (1961) 135/39
- 9) Hornbogen, E. Z. Metallk. 52 (1961) 47/56
- 10) Hornbogen, E. Trans. AIME 227 (1963) 1411/18
- 11) Fuchs, A. Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1965
- 12) Elsen, G., Wassermann, G. Z. Metallk. 52 (1961) 263/69
- 13) Harken, D., Murphy, M.J. Trans. AIME 161 (1945) 75/89
- 14) Hansen, M. "Constitution of Binary Alloys" McGraw-Hill, New York, 1958, 669
- 15) Lichtenecker, K. Physik. Z. 25 (1924) 225/33
- 16) Allen, R.P., Taggart, R.,
Polonis, D.H. Acta Met. 14 (1966) 741/47
- 17) Feltham, P., Spears, J. Phys. Stat. Sol. 9 (1965) K19/22
- 18) Ilschner, B. Archiv Eisenhw. 27 (1956) 275/80
- 19) Ilschner, B. Archiv Eisenhw. 26 (1955) 59/62
- 20) Zener, C. J. Appl. Physics 20 (1949) 950/53

- 21) Wert, C.A., Zener, G. J. Appl. Physics 21 (1950) 5/8
- 22) Ham, J.L. Trans. ASM 35 (1945) 331/55
- 23) Schmidtman, E., Archiv Eisenhw. 33 (1962) 715/22
Hannen, H.-D., Schenck, H.
- 24) Aucouturier, M., Mém. Sci. Rev. Mét. 61 (1964)
Pinheiro Ribeiro de 543/52
Castro, O., Lacombe, M.P.
- 25) Sykes, W.P. Trans. ASM 28 (1940) 892
- 26) Wert, C.A. Phys. Rev. 79 (1950) 601/05
- 27) Buffington, F.S., Trans. AIME 194 (1952) 859
Cohen, M.
- 28) Hirano, K., Cohen, M., Trans. AIME 227 (1963) 950/57
Averbach, B.L., Ujjiye, N.
- 29) Brown, A.F., Acta Met. 11 (1963) 1017/21
Blackburn, D.A.
- 30) Duhl, D., Taranto, J. Acta Met. 12 (1964) 678/79
Cohen, M.
- 31) Riggs, B.A. Acta Met. 12 (1964) 952/54
- 32) Barry, B.E., Brown, A.F. Acta Met. 12 (1964) 209/14
- 33) Levasseur, J., Acta Met. 14 (1966) 240/42
Philibert, J.
- 34) Baluffi, R.W., Ruoff, A.R. J. Appl. Physics 34 (1963) 1634/47
- 35) Ruoff, A.R., Baluffi, R.W. J. Appl. Physics 34 (1963) 1848/53
- 36) Ruoff, A.R., Baluffi, R.W. J. Appl. Physics 34 (1963) 2862/72
- 37) Seith, W. "Diffusion in Metallen", Springer,
Berlin/Göttingen/Heidelberg,
1955, 14/15

Herrn Prof. Dr. B. Ilchner danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und viele nützliche Ratschläge und Diskussionen während der Ausführung.

Den Mitarbeitern des Instituts möchte ich für die kollegiale Zusammenarbeit danken.

Lebenslauf

Am 7. Juni 1940 wurde ich, Dirk Uelze, als zweites Kind des Kaufmanns Heinz Uelze und seiner Ehefrau Hildegard Uelze, geb. Herbst, in Braunschweig/Niedersachsen geboren. Ich bin mit der Gehilfin in wirtschaftsprüfenden und steuerberatenden Berufen Helga-Brigitte Uelze, geb. Karottke, verheiratet.

Nach dem Besuch des Gymnasiums in Bad Gandersheim von 1951 bis 1960 begann ich im Sommersemester 1960 an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Göttingen mit dem Physik-Studium. Die Diplomvorprüfung für Physiker legte ich im November 1962 in Göttingen ab. Die experimentelle Diplomarbeit "Plastisches Kriechen von Eisen-Molybdän-Legierungen" fertigte ich im Institut für Metallphysik der Universität Göttingen (Leiter: Prof. Dr. P. Haasen) an und legte die Diplomprüfung im Juni 1965 ab.

Seit Oktober 1965 arbeite ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. B. Ilchner am Institut für Werkstoffwissenschaften I der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg an der Dissertation "Der Einfluß einer überlagerten Verformung auf die Ausscheidung von ϵ -Phase in einer Eisen-Molybdän-Legierung". Seit Dezember 1965 verwalte ich die Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten.

